

Tome X

5
SGN BF BTH
N^o. 2

10

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

**MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGE-
WERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.,**

AVEC LA COLLABORATION DE

**MM. L. ARONSTEIN, G. J. W. BREMER, H. ELION, H. J. HAMBURGER,
A. F. HOLLEMAN, C. A. LOBRY DE BRUYN, J. D. VAN DER
PLAATS, P. VAN ROMBURGH et H. P. WIJSMAN Jr.**

LEIDE

A. W. SIJTHOFF, EDITEUR

1891

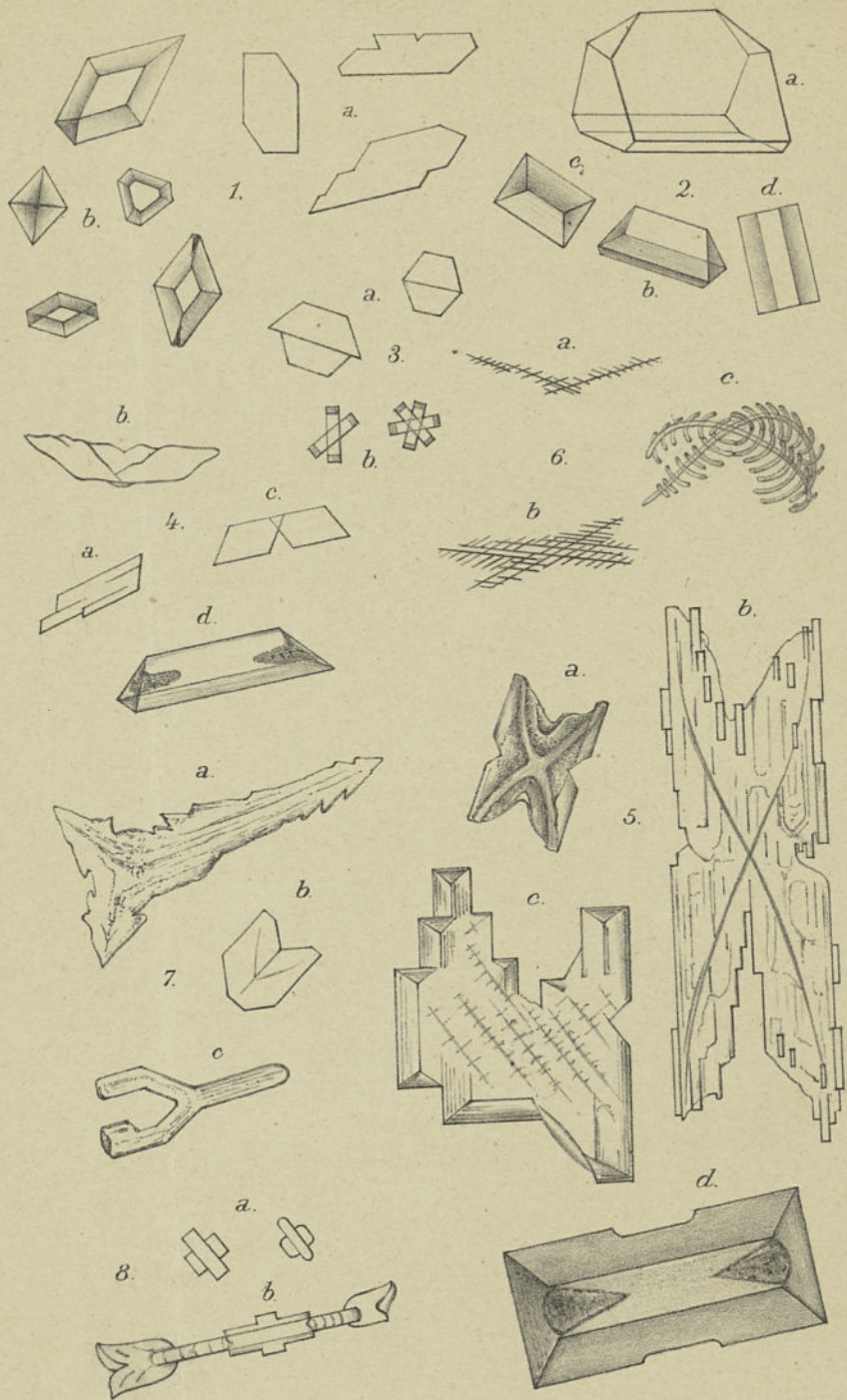
Ce **Recueil** comprend les mémoires et communications présentés à la Rédaction et une analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés autre part par des Neerlandais.

Il paraît à des époques indéterminées en numéros de longueurs différentes. A partir du cinquième tome le prix sera fixé à fl. **6.**— (Rm. **10.50**) l'année.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'Etranger. (A Leipsic chez M. F. VOLCKMAR.)

Il y a un nombre restreint d'exempl. des années précédentes, qui seront délivrées aux prix suivants

Rm. 9.—	pour l'Année	1882.
„ 11.25	„	1883.
„ 13.90	„	1884.
„ 13.90	„	1885.
et „ 10.50	à partir de l'année	1886.



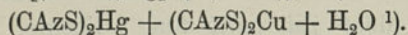
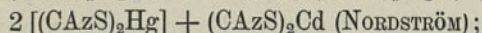
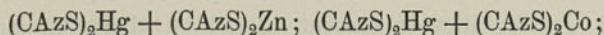
MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Observations sur la formation de cristaux mixtes,

PAR M. H. BEHRENS.

1. Sels doubles du sulfocyanate mercurique avec les sulfocyanates de zinc, cadmium, cobalt et cuivre.

On trouve pour ces combinaisons, qui cristallisent très-bien en général, les formules suivantes :



Il était donc à présumer qu'on obtiendrait des cristaux mixtes des sels doubles de zinc et de cobalt, mais non pas de ceux de cadmium et de cobalt, de zinc et de cadmium, de zinc et de cuivre, de cobalt et de cuivre et le moins de tous de ceux de cadmium et de cuivre. On peut constater facilement que les sels doubles de zinc et de cobalt donnent, lorsqu'ils prennent ensemble l'état solide, des cristaux homo-

1) WUERTZ, Dictionnaire de Chimie, Art. Sulfocyanates.
Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas.

gènes contenant les deux sels, le premier étant incolore, tandis que le second est coloré en bleu-foncé. Mais on trouva bientôt que l'on peut obtenir avec le sel de cadmium des cristaux mixtes analogues colorés en bleu-pâle et en tâchant de distinguer le zinc et le cadmium par voie microchimique au moyen du sulfocyanate mercurammonique (comme on peut le faire pour le cobalt et le nickel) on put se convaincre que les sels doubles de zinc et de cadmium donnent dans toutes les proportions des cristaux homogènes, contenant les deux sels et dont la forme coïncide presque complètement avec celle du sulfocyanate de zinc et de mercure. On doit donc admettre l'existence de deux sels doubles de sulfocyanate de mercure et de sulfocyanate de cadmium, le sel de NORDSTRÖM et le sel $(\text{CAzS})_2\text{Hg} + (\text{CAzS}_2)\text{Cd}$. A ce dernier correspondrait le sel d'ammonium $(\text{CAzS})_2\text{Hg} + 2 [(\text{CAzS})\text{AzH}_4]$, préparé par FLEISCHER, tandis que NORDSTRÖM donne à son sel la formule $(\text{CAzS})_2\text{Hg} + (\text{CAzS})\text{AzH}_4$, correspondant à celle du sel double de cadmium, qu'il avait analysé. — Ces considérations m'ont fait employer les sulfocyanates d'ammonium et de mercure en proportions variables. En ajoutant un liquide, qui ne contient que des traces de sulfocyanate d'ammonium, à une solution d'azotate de cobalt et d'azotate de cadmium, ou à une solution d'azotate de cobalt et d'azotate de zinc, on obtient des aiguilles longues et incolores. Ces aiguilles se cassent, quand on ajoute un peu de sulfocyanate d'ammonium et donnent les gros cristaux mixtes de couleur bleu-clair, dont j'ai parlé tout à l'heure. Des cristaux mixtes des sels doubles de cobalt et de cuivre ne furent pas observés. Je vis à côté des gros cristaux bleus de la combinaison cobaltique les aiguilles vert-jaune du sulfocyanate de mercure et de cuivre, mais non pas de cristaux mixtes vert foncé ou bleu foncé. J'attribuais ce résultat à l'eau de cristallisation, que renferme le sel double de cuivre et j'avais déjà renoncé à poursuivre mes observations dans cette direction, lorsque j'y fus ramené par mes tentatives pour rechercher le cadmium, le zinc et le cobalt à

côté du cuivre à l'aide du sulfocyanate de mercure et d'ammonium. J'obtins à côté des aiguilles vert-jaune du sulfocyanate de mercure et de cuivre des cristaux de la forme de la combinaison zincique, qui cependant n'étaient pas d'un bleu-pâle mais qui avaient une couleur brun-violette très-caractéristique. Ils se déposaient aussi quand le liquide ne contenait pas de cobalt, ils avaient alors seulement une nuance un peu plus brunâtre et on put constater que très peu de cuivre occasionne déjà une coloration intense. On constata encore qu'avec les combinaisons de zinc et de cuivre on obtient facilement des cristaux homogènes, contenant les deux sels; on obtient ces cristaux mixtes moins facilement avec les combinaisons de cobalt et de cuivre et encore plus difficilement avec les combinaisons de cadmium et de cuivre. On put observer ici en employant un minimum de sulfocyanate d'ammonium des phénomènes analogues à ceux, qui ont été décrits tout à l'heure pour des mélanges d'azotates de zinc et de cobalt. Lorsque je me fus convaincu que je n'avais pas affaire à des sels cuivreux (aucun changement n'est opéré quand on ajoute un excès de sulfocyanate d'ammonium ou d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium), il ne restait plus qu'à admettre cette hypothèse, qu'en présence de beaucoup de zinc le sulfocyanate de mercure et de cuivre perd son eau de cristallisation afin de pouvoir donner des cristaux mixtes avec le sulfocyanate de mercure et de zinc, tandis que, s'il se dépose seul, ce sel double de mercure et de cuivre contient toujours une molécule d'eau de cristallisation. Qu'il me soit permis d'ajouter que la couleur remarquable des cristaux mixtes se retrouve pour le nitrite anhydre $PbCuK_2(AzO_2)_6$, que j'ai décrit il y a quelque temps¹⁾; les cristaux sont de couleur orange foncé; plus gros ils deviennent presque noirs. En séchant à 120° les cristaux mixtes brun-violet des sels doubles de zinc et de cuivre, ils ne s'altèrent pas,

1) Voir ce Recueil X, p. 13.

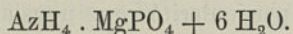
tandis que les aiguilles verdâtres du sulfocyanate de mercure et de cuivre deviennent ternes et opaques.

2. Chromate d'argent et sulfate d'argent.

En ajoutant du bichromate de potassium à une solution d'azotate d'argent on obtient un précipité cristallin de couleur rouge-vif. Les cristaux peuvent atteindre la longueur de plus d'un millimètre quand le liquide contient un peu d'acide azotique libre. D'après leur forme (fig. 1, a) et leurs propriétés optiques ils appartiennent au système clinorhombique de même que les cristaux de bichromate de potassium, qui leur ressemblent. Quand on remplace l'azotate d'argent par le sulfate le précipité consiste d'abord de nouveau en tablettes et en prismes monocliniques couleur de sang, les cristaux orangés et jaunes (fig. 1, b) qui se déposent ensuite ont cependant la forme du sulfate d'argent orthorhombique; ces cristaux ne sauraient être autre chose que des cristaux mixtes du sulfate et du chromate, donc $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$. La formation de ces cristaux, qui est accompagnée de celle d'acide chromique libre, est assez remarquable. L'expérience suivante donne des résultats analogues. On ajoute à une solution d'azotate d'argent d'abord un excès d'acide azotique, puis un peu d'acide sulfurique et enfin des traces de bichromate d'ammonium (environ 0.2 milligr.); en observant par le microscope on voit alors se déposer quelques petits cristaux clinorhombiques de $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entourés de cristaux orangés et jaunes de $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$; sur la marge du liquide on aperçoit les cristaux incolores de Ag_2SO_4 . La formation des cristaux jaunes est accélérée en chauffant; elle est ralentie par la présence d'un peu d'acide sulfurique. Elle peut être entièrement empêchée en ajoutant tant d'acide sulfurique que quelques cristaux de sulfate d'argent seulement se dé-

posent à la marge du liquide. — Quand dans l'expérience précédente on n'ajoute le bichromate d'ammonium que quand les cristaux du sulfate d'argent ne grandissent plus, cela dure assez longtemps avant que les cristaux mixtes apparaissent. A la température ambiante on doit attendre environ une heure et demie avant que la moitié des cristaux soit devenue distinctement jaune, en chauffant cependant, le bichromate et le sulfate d'argent se dissolvent en partie dans le liquide acide et l'on voit se déposer bientôt des cristaux orthorhombiques fortement colorés, tandis que les cristaux incolores du sulfate d'argent, qui n'avaient pas été dissous, jaunissent fortement, probablement en s'enveloppant de couches nouvelles du mélange des deux sels isomorphes.

3. Phosphates et arséniates du type



Ces sels doubles de forme caractéristique sont orthorhombiques, hemimorphes. Ils sont représentés de côté dans les figures 2 a et 2 b, de dessus dans 2 c, de dessous dans 2 d. Les faces de $P\bar{\infty}$ et de $P\infty$ forment en dessus un toit, tandis qu'on trouve en avant et en arrière les faces de $\infty P\infty$, en dessous les faces peu inclinées de $\frac{1}{3}P\bar{\infty}$ et une base assez développée $0P$. Il y a formation de macles au sommet et à la base. Les solutions de sels de magnésium qui contiennent aussi de l'aluminium donnent de préférence des macles basales (fig. 3, a), ressemblant à des tablettes hexagonales, et à côté de celles-ci des macles qui s'enchevêtrent en forme de croix ainsi que des macles triples (fig. 3, b). A mesure que l'ammoniaque s'évapore, les cristaux palissent; ils disparaissent ensuite. En ajoutant de l'ammoniaque ils se déposent de nouveau.

Tandis qu'on ne connaît des phosphates doubles hémi-

morphes que du magnésium, du manganèse, du cobalt et du nickel, on peut obtenir outre de ces métaux des arséniate analogues de calcium, de zinc et de cuivre. Afin de m'assurer si ces derniers ont la même formule que l'arséniate hémimorphe de magnésium, j'ai tâché d'obtenir des cristaux mixtes. Ce procédé ne pourrait pas donner de réponse décisive, si l'on devait se restreindre aux cristaux entièrement développés; ceux-ci diffèrent trop peu pour pouvoir distinguer avec certitude les cristaux mixtes et les cristaux, qui contiennent seulement du calcium ou du magnésium. Mais les cristaux embryonnaires et à demi développés offrent une variation si surprenante de formes qu'on pouvait non seulement constater avec certitude l'existence de cristaux mixtes des arséniate hémimorphes de calcium et de magnésium, de calcium et de nickel, de magnésium et de zinc, de magnésium et de cuivre, mais qu'on pouvait suivre aussi presque sans interruption le développement de ces cristaux remarquables. Ceci peut être fait si facilement, que chacun peut observer les particularités que nous allons décrire. Dans la figure 4 on a représenté le développement qui prend pour point de départ la face $P \infty$. Les tablettes obliques, monocliniques en apparence, combinées à deux (fig. 4, *b*, *c*) ou à quatre (fig. 5, *a*), sont très-caractéristiques; on peut les obtenir aussi de l'arséniate d'ammonium et de calcium seul (fig. 4, *a*). On trouve ces cristaux souvent dans les précipités du phosphate d'ammonium et de magnésium ainsi que de l'arséniate d'ammonium et de calcium, quand ils ont été obtenus avec de l'ammoniaque. Combinées à quatre ces tablettes peuvent donner lieu à la formation de cristaux plus grands; à mesure que les diagonales sont égales deux à deux ou toutes les quatre l'accroissement des cristaux a lieu de côté (fig. 4, *d*) ou en partant de la base (fig. 5, *d*). Les tablettes obliques ne sont cependant pas encore les éléments, dont les cristaux hémimorphes se composent. En précipitant des sels de magnésium on plutôt des mélanges des sels de magnésium et de nickel avec de l'acide arsénique

et de l'ammoniaque on obtient des réseaux d'aiguilles ramifiées (fig. 6, a, b), qui peuvent se développer d'avantage (fig. 5, c). Mais même ces aiguilles semblent se composer de parties cristallines plus petites. On voit en effet dans des cristaux à demi formés sur les lignes principales du réseau primitif et placés obliquement par rapport à celles-ci de petits cristaux hémimorphes. Quand les squelettes sont courbés et géciculés (fig. 6, c), l'accroissement des cristaux a lieu en partant du sommet. On obtient le mieux ces squelettes en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de calcium et de nickel. Les arséniate mixtes de calcium et de magnésium (fig. 5, c) et l'arséniate de magnésium (fig. 5, b) se prêtent le mieux à l'étude du développement ultérieur. On fera bien d'employer de l'ammoniaque pour faire commencer la cristallisation et ensuite du sesquicarbonate d'ammonium pour obtenir un développement plus lent et régulier. Par cet artifice, consistant pour ainsi dire dans l'introduction d'une résistance chimique, on peut obtenir de très-beaux squelettes de cristaux du phosphate cobalto-ammonique, dont les cristaux sont en général très-petits; un de ces squelettes, ébauche de la base d'un cristal, est représenté dans la figure 5, b. Pour conserver le réseau primitif (fig. 5, c) on fera bien de faire croître les cristaux sans intermission, parceque les aiguilles délicates se dissolvent souvent par suite de variations insignifiantes de température et de concentration; on obtient alors à leur place des cristaux plus compacts. Cette dissolution me semble être de même la cause du fait bien connu, que seulement la partie des cristaux qui a une position centrale et qui s'est accrue rapidement possède un tel réseau. Le développement des squelettes à trois pointes, représentés dans les figures 7 (a—c), aura eu probablement pour point de départ l'angle où $P\infty$ et $P\infty$ se rencontrent. Les figures 7, a et c ont été dessinées d'après des cristaux de l'arséniate d'ammonium et de magnésium, qui avaient été obtenus avec du sesquicarbonate d'ammonium; pour la figure 7, b un cristal d'arséniate d'ammonium et de cal-

cium, qui avait été précipité avec de l'ammoniaque, a servi de modèle. Pour les curieux produits cristallisés de la figure 8 le développement aura bien lieu du centre. On trouve souvent dans les précipités du phosphate d'ammonium et de magnésium des cristaux semblables à 8, a. Ils ont beaucoup de ressemblance avec la forme la plus primitive des cristaux orthorhombiques de Ag_2SO_4 et de SrSO_4 . Le squelette plus développé 8, b a été dessiné d'après un cristal mixte des arséniates de calcium et de magnésium. Les bandes descendantes aux extrémités sont les commencements des faces latérales $P\infty$; elles sont situées sur un niveau plus élevé que les petites plaques centrales qui doivent fournir $0P$ et $\frac{1}{3}P\infty$. Les figures ont été dessinées à l'aide d'agrandissements de 130 et de 200.

Il me semble que l'on peut déduire deux conséquences de ce que je viens de dire. D'abord il en découle que pour le développement des cristaux hémimorphes décrits un point central ou un plan de symétrie n'est pas indispensable; ce développement au contraire peut prendre pour point de départ une face latérale ou un sommet. Ensuite il est évident qu'en suivant l'exemple donné par la biologie, on doit faire plus de cas de l'étude du développement des cristaux. Je rappelle à cet égard la grande différence entre les formes embryonnaires du phosphate d'ammonium et de magnésium (fig. 4, b et c) et des arséniates mixtes de calcium et de nickel (fig. 6, c), tandis que les cristaux entièrement développés de ces sels ont une forme absolument identique.

Delft, Avril 1891.

Paraîtront dans le prochain numéro :

Contribution à la connaissance des eaux de la Mer du Nord
auprès de la côte hollandaise par M. H. W. BAKHUIS ROO-
ZEBOOM.

Sur l'hydroxylamine libre par M. C. A. LOBRY DE BRUYN.

SOMMAIRE DU N^o. 2.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

	Page.
Observations sur la formation de cristaux mixtes, par M. H. BEHRENS .	57
Recherches sur le fulminate de mercure, par M. A. F. HOLLEMAN. . . .	65

EXTRAITS.

Contribution à la connaissance de la composition du moût et de la bière, par M. H. ELION.	85
Fabrication de la levure pure, par M. H. ELION.	90
